

2. Supercapacitor con electrodos recubiertos con nanotubos de carbono.

2.1 Capacitores.

Un capacitor es un componente electrónico pasivo lineal que almacena energía dentro de un campo eléctrico y está compuesto básicamente por 2 conductores separados por una región dieléctrica.

El modelo de capacitor más simple es el llamado de placas paralelas, que consiste en 2 placas metálicas con área A separadas por una distancia d ; entre las placas se encuentra una región dieléctrica uniforme con permitividad ϵ . Cuando se aplica una diferencia de potencial (V) entre las placas, se forma una deficiencia o exceso de cargas (q) en cada placa. La capacitancia (C) es la relación entre la carga eléctrica en una de las placas y la diferencia de potencial entre ambas placas, es decir:

$$C = \frac{q}{V} \quad (1)$$

La unidad de la capacitancia es el Farad (F). Partiendo de su definición se le puede derivar en unidades base del SI como:

$$F = \frac{C}{V} = \frac{C^2}{J} = \frac{C^2}{N \cdot m} = \frac{s^2 \cdot C^2}{m^2 \cdot kg} = \frac{s^4 \cdot A^2}{m^2 \cdot kg} \quad (2)$$

En el modelo de placas paralelas (figura 2.1), se considera que en cada una de las placas existe una densidad de carga ρ en su superficie definida como:

$$\pm \rho = \frac{\pm q}{A} \quad (3)$$

Asumiendo que la longitud de los lados de las placas es mucho mayor que su separación d , el campo eléctrico E en el centro del dispositivo será uniforme y tendrá una magnitud:

$$E = \frac{\rho}{\epsilon} \quad (4)$$

El voltaje entre las placas se puede definir como la integral del campo eléctrico entre las placas, es decir:

$$V = \int_0^d E \, dz = \int_0^d \frac{\rho}{\epsilon} \, dz = \frac{\rho \cdot d}{\epsilon} = \frac{q \cdot d}{\epsilon \cdot A} \quad (5)$$

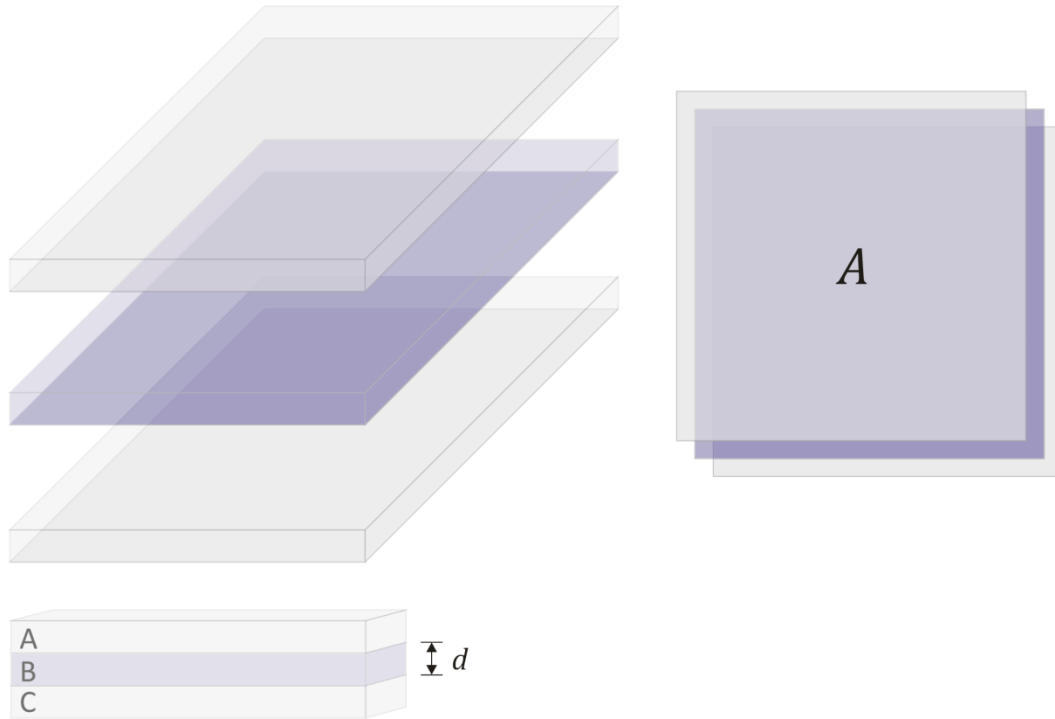


Figura 2.1 Capacitor de placas paralelas, A es el ánodo, B el dieléctrico, C el cátodo, A el área de las placas y d la distancia entre placas.

Sustituyendo **(1)** en **(5)** se tiene:

$$\frac{q \cdot d}{\epsilon \cdot A} = \frac{q}{C} \quad (6)$$

De donde se obtiene:

$$C = \frac{\epsilon \cdot A}{d} = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot A}{d} \quad (7)$$

Siendo ϵ_r la permitividad relativa del dieléctrico y ϵ_0 La permitividad eléctrica del vacío. De la ecuación anterior podemos ver que la capacitancia es directamente proporcional al área de las placas y la permitividad del dieléctrico, e inversamente proporcional a la separación entre cargas (en este caso la separación entre placas).

Al igual que a un resistor o un inductor, el capacitor posee una relación voltaje-corriente perfectamente definida. Considerando a la capacitancia como una constante, se puede obtener esta relación partiendo de la definición de capacitancia **(1)**:

$$q = C \cdot v$$

$$\frac{dq}{dt} = i(t) \therefore i(t) = C \frac{dv}{dt} \quad (8)$$

La potencia instantánea entregada a un capacitor es:

$$P = v \cdot i = v \cdot C \frac{dv}{dt} \quad (9)$$

Por lo tanto la energía almacenada en un capacitor es:

$$W = \int_{-\infty}^t p \, dt = C \cdot \int_{-\infty}^t v \frac{dv}{dt} \, dt = C \cdot \int v \, dv = \frac{C \cdot v^2}{2}$$

$$W = \frac{C \cdot v^2}{2} \quad (10)$$

De la ecuación **(10)** se puede observar que la energía que es posible almacenar en un capacitor crece linealmente con su capacitancia y cuadráticamente con su voltaje de operación. De lo anterior parece obvio que si se desea utilizar algún capacitor para almacenar energía, es más eficaz incrementar su voltaje de operación que el valor de su capacitancia, sin embargo esto solo puede hacerse hasta cierto límite, ya que el voltaje de operación de un capacitor está limitado por el voltaje de ruptura del medio dieléctrico que utiliza.

Antes de que se le aplique un voltaje a un capacitor, las moléculas del material dieléctrico están en una posición neutral libre de estrés, pero en el momento que se aplica un voltaje, el campo eléctrico generado, ocasiona que las moléculas del dieléctrico roten, se estiren, separen y orienten sus cargas negativas y positivas en distintas direcciones. A este fenómeno se lo conoce como polarización de un dieléctrico ^[2.1].

Cuando el voltaje es incrementado más allá del máximo gradiente de voltaje del dieléctrico, se origina una falla (por ejemplo una grieta) que permite el flujo de corriente a través del material. La resistencia dieléctrica (en V/cm) del material, determina éste punto. En la tabla 2.1 se presentan valores de resistencia dieléctrica de varios materiales, permitividad relativa, capacitancia de un capacitor de placas paralelas de 0.01 m² (100 cm²) y separación de 0.0001 m (100 μm) entre placas, voltaje máximo de operación del capacitor propuesto y energía almacenada.

Material	Resistencia dieléctrica (V/cm)	Permitividad relativa ε _r	Capacitancia (nF)	Voltaje (V)	Energía (J)
Aire	32,000	1	0.885	320	0.000,000,453
Papel aceitado	600,000	3 – 4	3.54	6,000	0.062,720
Mica	720,000	4 – 8	7.08	7,200	0.183,513
Vidrio	80,000	5 – 10	8.85	800	0.002,832
Porcelana	300,000	7	6.195	3,000	0.027,877
Titanatos	40,000	100 – 10000	8,850	400	0.780

Tabla 2.1 Capacidad de almacenamiento de energía de capacitores de alto voltaje.

A pesar de que es peligroso operar un capacitor tan cerca del voltaje de ruptura del dieléctrico, en ninguno de los casos propuestos se logra obtener un almacenamiento significativo de energía, por lo que si se quiere crear un capacitor con una alta capacidad de almacenamiento de energía, la mejor alternativa es incrementar su capacitancia.

2.2 El capacitor electroquímico de doble capa.

El capacitor electroquímico de doble capa (Electrochemical Double Layer Capacitor o EDLC) también conocido como ultracapacitor o supercapacitor es un tipo de capacitor que aprovecha el efecto de doble capa eléctrica para obtener mayores valores de capacitancia que los capacitores convencionales.

Los EDLCs presentan una densidad de energía (en W·h/kg) y potencia (en W/kg) intermedia entre la de los capacitores electrolíticos y las baterías recargables (tabla 2.2), lo que los convierte en una alternativa para complementar (no sustituir) a los anteriores en aplicaciones como los sistemas de distribución de potencia en circuitos electrónicos y el frenado regenerativo en sistemas de transporte.

Parámetro	Baterías Recargables	EDLCs	Capacitores electrolíticos
Tiempo de descarga típico (s)	1,000 – 10,000	1 - 30	$10^{-6} - 10^{-3}$
Densidad de energía (W·h/kg)	20 - 100	1 - 10	< 0.1
Densidad de potencia (W/kg)	50 - 200	1,000 – 2,000	>10,000
Eficiencia de Carga/Descarga	0.7 – 0.85	0.9 – 0.95	~1
Ciclos de vida útil	500 – 2,000	>100,000	>10 ⁹

Tabla 2.2 Comparación de figuras de merito entre baterías recargables, EDLCs y capacitores electrolíticos ^[2.2].

La primera patente de lo que ahora se conoce como EDLC fue concedida a Becker de GE en 1957 ^[2.3], en ella se propone un capacitor de bajo voltaje basado en un material poroso de carbono con una superficie específica grande (m^2/g). En 1970 Boos de Standard Oil patentó un capacitor electrolítico que utiliza electrodos compuestos de una pasta de carbón activado, separados por una membrana porosa dieléctrica ^[2.4]. En los 80's NEC puso a la venta los primeros EDLCs comerciales utilizados para proveer energía de respaldo a sistemas de almacenamiento de datos basados en DRAM ^[2.5].

Prácticamente todos los EDLCs comerciales ^[2.6] utilizan la estructura propuesta por Boos, la cual se compone de 2 electrodos metálicos (colectores de corriente) recubiertos de un material altamente poroso, que a su vez se encuentran inmersos en un electrolito pero físicamente separados por una membrana permeable a los iones del electrolito (figura

2.2). En contraste un capacitor electrolítico convencional ^[2.7] se compone de 1 electrodo metálico (Ánodo) que ha sido tratado químicamente (a través de un proceso de fresado químico) para incrementar su superficie y posteriormente anodizado (para formar una capa de oxido que cumple la función de dieléctrico) y una capa de papel impregnado de un electrolito que cumple la función de cátodo (figura 2.3), frecuentemente se utiliza un segundo electrodo metálico que en conjunto con el papel impregnado cumplen la función del cátodo, sin embargo este segundo electrodo no es sometido a un proceso de anodizado.

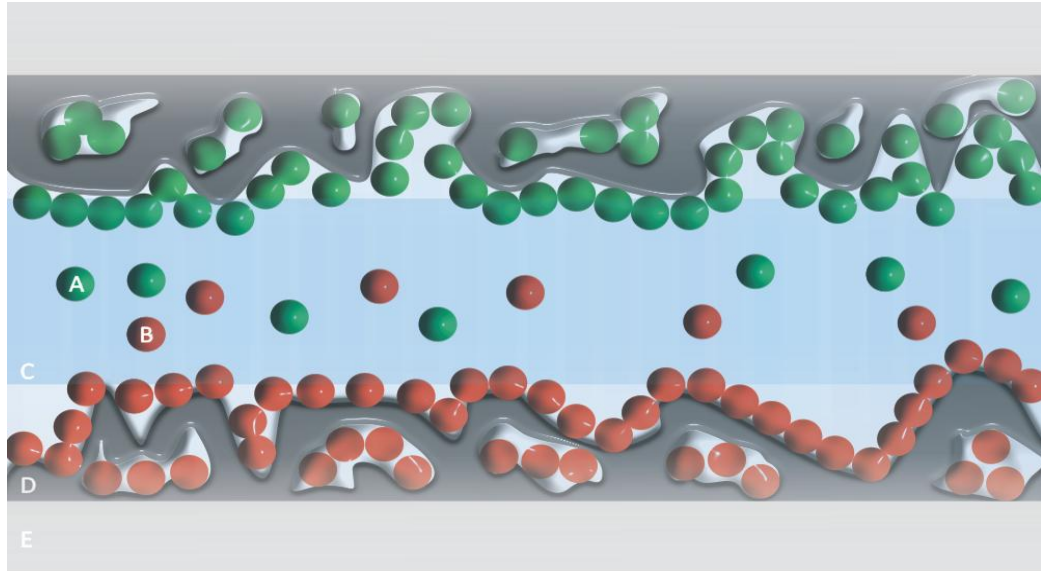


Figura 2.2 Estructura de un EDLC. A es un anión, B es un catión, C es el separador, D el material poroso y E el colector de corriente.

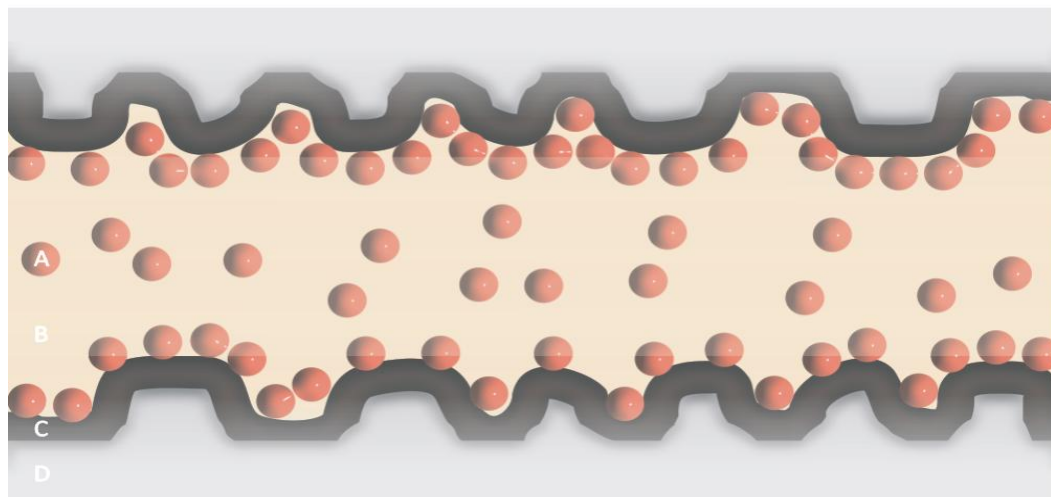


Figura 2.3 Estructura simplificada de un capacitor electrolítico. A es un ion, B es el papel impregnado o cátodo, C la capa de oxido y D el ánodo, nótese que el electrodo superior e inferior son ánodos.

Al comparar las figuras 2.2 y 2.3 se puede observar 3 diferencias estructurales fundamentales, en primer lugar la estructura del capacitor electrolítico no es simétrica, lo que implica que el ánodo no puede funcionar como cátodo y viceversa, en contraste la estructura de un EDLC es simétrica, o en otras palabras los EDLCs son capacitores no polarizados.

La segunda diferencia es el método usado para incrementar la superficie efectiva de los electrodos y por ende su capacitancia; en el caso del capacitor electrolítico, a un electrodo metálico se le somete a un proceso de fresado químico, que si bien incrementa la superficie efectiva del electrodo también daña al metal, limitando la cantidad de superficie efectiva que es posible obtener. Por el contrario en un EDLC la superficie efectiva depende de la porosidad de un material externo, lo que ha dado lugar a la utilización de materiales conductores nano-porosos, como el carbón activado, el cual puede tener una superficie efectiva de hasta $500 \text{ m}^2/\text{g}$.

La tercera diferencia es el mecanismo por medio del cual se separan las cargas eléctricas (exceso o deficiencia de electrones en los electrodos o los iones en el electrolito); En el capacitor electrolítico las cargas son separadas por la capa de óxido que recubre al ánodo; el grueso de esta capa es el factor que pone límite al voltaje de operación del capacitor. En contraste un EDLC carece de un material dieléctrico tradicional, las cargas son separadas por medio de una diminuta barrera llamada capa Helmholtz.

Utilizando el modelo del capacitor de placas paralelas como una aproximación, se puede ver en la ecuación (7) que entre menor sea la separación de cargas (que en el modelo mencionado se asume que se encuentran en la superficie de las placas), mayor será el valor de capacitancia. En el caso del capacitor electrolítico, la capa de óxido que separa las cargas puede tener un grosor del rango de micrómetros ($1 \mu\text{m} = 1 \times 10^{-6} \text{ m}$), mientras que una capa Helmholtz tiene un grosor del rango de angstroms ($1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$)

2.3 Comparación con baterías recargables.

Las baterías se clasifican básicamente en 2 grupos, las primarias (no recargables) y las secundarias (recargables). Las baterías primarias son relativamente económicas y llegan a tener mayor densidad de energía que las secundarias, pero al estar limitadas a un único uso se reduce su aplicación a sistemas que no agoten su carga en tiempos relativamente cortos. Las baterías secundarias son más costosas, pero al ser posible utilizarlas varias veces han encontrado aplicación en sectores tan diversos como los sistemas de comunicaciones y los sistemas transporte.

Sin embargo, las baterías secundarias están limitadas en cuanto a su vida útil, siendo esta de algunos cientos de ciclos de carga y descarga. Este límite se origina debido a que las baterías almacenan energía a través de reacciones de oxidación reducción, las cuales no

son totalmente reversibles. Por ejemplo la conversión de dióxido de plomo y de plomo metálico a sulfato de plomo en una batería de plomo-ácido limita su vida útil a entre 1000 y 3000 ciclos, dependiendo de la velocidad de carga y descarga, además de la temperatura y la geometría de las celdas.

Los EDLCs almacenan carga electrostáticamente (de manera similar a un capacitor convencional) y a través de procesos de oxidación-reducción (de manera similar a una batería). Dentro del contexto de los EDLCs, se le denomina pseudocapacitancia al aporte de capacidad de almacenamiento de energía que proveen las reacciones de oxidación-reducción dentro del capacitor.

Sin embargo los EDLCs convencionales (basados en materiales porosos de carbono) almacenan energía principalmente a través de procesos electrostáticos (también llamados no farádicos); las cargas eléctricas se acumulan en la doble capa eléctrica formada en la interfaz entre la superficie de los electrodos y el electrolito. Por el contrario, el almacenamiento de energía por medio de pseudocapacitancia se basa en procesos farádicos (reacciones de transferencia de carga heterogéneas a través de materiales de distinta fase, típicamente entre sólidos y líquidos) ^[2.6]. La capacitancia efectiva de un EDLC se compone por la suma de la capacitancia originada en la doble capa y la pseudocapacitancia. Ambas no son constantes y dependen principalmente del voltaje instantáneo del capacitor. En los EDLC basados en óxidos de rutenio y algunos polímeros conductores, la pseudocapacitancia se vuelve un componente importante para determinar la capacidad de almacenamiento de energía, pero debido a que el presente trabajo se enfoca a EDLCs convencionales no se tratará el tema más a fondo, de estar interesado en el tema se sugiere consultar la referencia ^[2.6].

En cuanto a capacidad de almacenamiento de energía, de la tabla 2.2 se puede ver que las baterías secundarias tienen densidades de energía al menos 10 veces mayores que los EDLC. Esta diferencia se origina en que en los EDLCs la densidad está limitada principalmente por la superficie accesible de los electrodos, mientras que en las baterías está limitada por la cantidad de material del electrodo ^[2.6]. La tabla 2.3 da una comparación de la capacidad de almacenamiento de carga en unidades de cargas fundamentales por átomo.

Dispositivo	Almacenamiento
Batería	1 - 3 e ⁻ /átomo de material
EDLC	0.17 – 0.20 e ⁻ /átomo de superficie accesible

Tabla 2.3 Comparación de capacidad de almacenamiento de carga.

Otro factor que limita a las baterías secundarias es su densidad de potencia, la cual es al menos 10 veces menor que las de los EDLCs (tabla 2.2), ocasionando que sea más lento recargarlas y que entreguen menores corrientes al descargarlas. Esto se debe a que la velocidad de las reacciones de oxidación-reducción en el interior de las celdas de las baterías es inferior a la velocidad de carga o descarga de los EDLCs, siendo esta última limitada por la conductividad del electrolito y del material del que se componen los electrodos.

Al igual que las baterías, los EDLC pueden ser fabricados con electrolitos acuosos o no acuosos y orgánicos o inorgánicos; se han estimado densidades volumétricas de energía de $5,500 \text{ Wh/m}^3$ para un EDLC que utiliza un electrolito que contiene ácido sulfúrico y de $20,000 \text{ Wh/m}^3$ para electrolitos no acuosos ^[2.8*].

Cabe destacar que el uso de electrolitos acuosos generalmente origina que un EDLC tenga una ESR menor (resistencia equivalente en serie - Equivalent Series Resistance), pero también un voltaje de operación bajo de máximo 2 veces el potencial estándar para la electrolisis del agua ($\sim 2.5 \text{ V}$), mientras que el uso de electrolitos no acuosos permite un mayor voltaje de operación ($\sim 5 \text{ V}$ en algunos casos), pero también incrementa la ESR. En otras palabras; el uso de un electrolito no acuoso permite una mayor densidad de energía, pero también menor densidad de potencia que el uso de un electrolito acuoso.

2.4 La doble capa eléctrica.

Una doble capa eléctrica es una estructura de separación y acumulación de cargas que ocurre en la interfaz de un electrodo cuando se encuentra inmerso en un electrolito.

En un EDLC, un circuito externo origina un campo eléctrico entre los electrones en la banda de conducción del material de los electrodos y la acumulación de cargas provenientes de un exceso de cationes o aniones, atraídos o repelidos electrostáticamente pero separados físicamente del electrodo por una distancia muy pequeña.

Se han propuesto diversos modelos analíticos para caracterizar a una doble capa eléctrica, entre ellos se encuentran los modelos de Helmholtz ^[2.9], Gouy-Chapman ^[2.10], Gouy-Chapman-Stern ^[2.11] y de Grahame ^[2.12].

El modelo más antiguo de una doble capa eléctrica se le atribuye a Helmholtz. En él se trata a la doble capa como un capacitor en que una capa uniforme de iones es absorbida por la superficie de un electrodo. Posteriormente Gouy y Chapman introdujeron un modelo en el cual un exceso de iones era distribuido de manera no uniforme alrededor de un electrodo; la concentración de iones era mayor en la superficie del electrodo y ésta se reducía de manera exponencial hasta equilibrarse con la concentración del resto de la solución. Para ilustrar este concepto se recurrió a una simulación por medio de análisis

de elementos finitos (Finite Element Analysis - FEA), en la figura 2.4 se observa un capacitor compuesto de 2 electrodos de carbono con una superficie grande, que a su vez están inmersos en un material con propiedades similares a una solución de ácido sulfúrico. Sobre la estructura del capacitor se grafica en colores sólidos la densidad volumétrica de energía y en contorno el potencial eléctrico. La simulación solo incluye fenómenos electrostáticos.

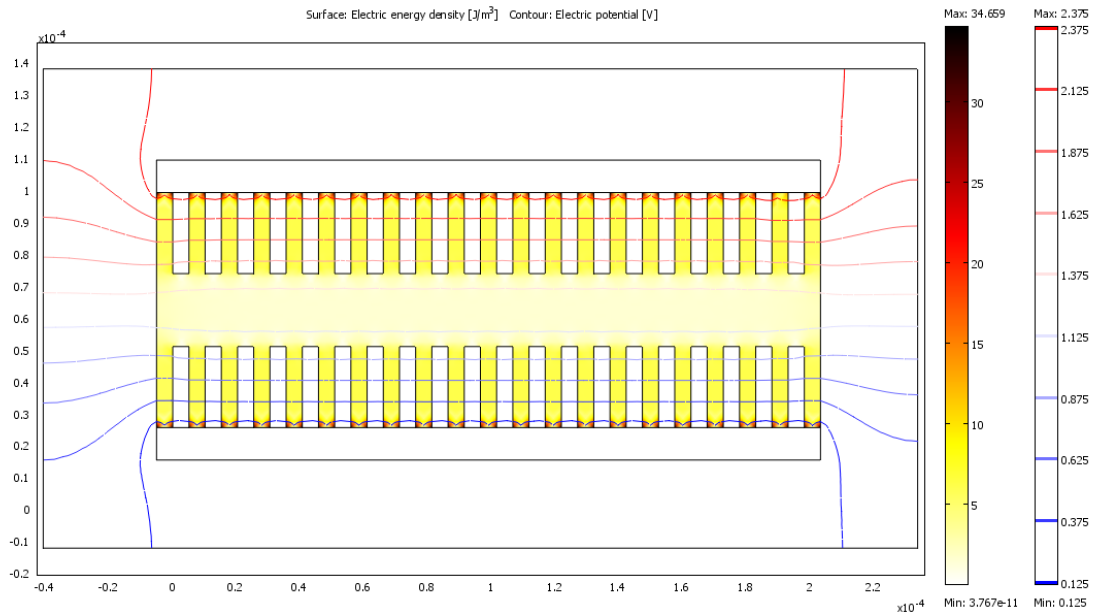


Figura 2.4 Simulación por FEA de la densidad de energía en distintas regiones de un capacitor.

De la figura anterior se puede observar que las regiones con mayor densidad volumétrica de energía se encuentran cerca de la superficie de los electrodos.

Sin embargo el modelo Gouy-Chapman predice una concentración de iones en la superficie del electrodo poco realista debido a que asume que los iones son infinitamente pequeños y se pueden acercar infinitamente a la superficie del electrodo.

Para resolver estos problemas Stern combinó los modelos de Helmholtz y Gouy-Chapman en el ahora llamado modelo Gouy-Chapman-Stern. Este modelo involucra un plano en el que reside una porción del exceso de iones y una capa difusa similar a la del modelo Gouy-Chapman.

En la actualidad el modelo Gouy-Chapman-Stern (GCS) es el más utilizado, sin embargo aun tiene ciertas limitaciones, por ejemplo:

- Los iones son modelados como cargas puntuales
- Se asume que las interacciones en la capa difusa son exclusivamente electrostáticas
- Se asume que la permitividad de la doble capa es la misma en todas las regiones
- La viscosidad de la solución es constante

En la figura 2.5 se muestra el modelo GCS. En él, a la región más cercana al electrodo se le llama capa Helmholtz, Stern o interna, y consiste principalmente de moléculas del solvente. A esta primera capa se le puede dividir en plano Helmholtz interior (PHI) y exterior (PHE). El PHI se encuentra a la distancia X_1 (con respecto al electrodo), que además es donde se encuentra el centro de los iones que han sido absorbidos específicamente (iones que poseen afinidad química por una superficie en adición a la interacción electrostática ^[2.13]). El PHE se encuentra a la distancia X_2 y representa la menor distancia a la cual los iones disueltos en el solvente se pueden aproximar al electrodo. Estos iones disueltos son absorbidos de manera no específica debido a que la interacción entre éstos y el electrodo involucra exclusivamente fuerzas electrostáticas y por ende no depende de las propiedades químicas de los iones. Esto último es una de las limitantes del modelo, sin embargo su validez depende de las propiedades químicas del electrolito utilizado.

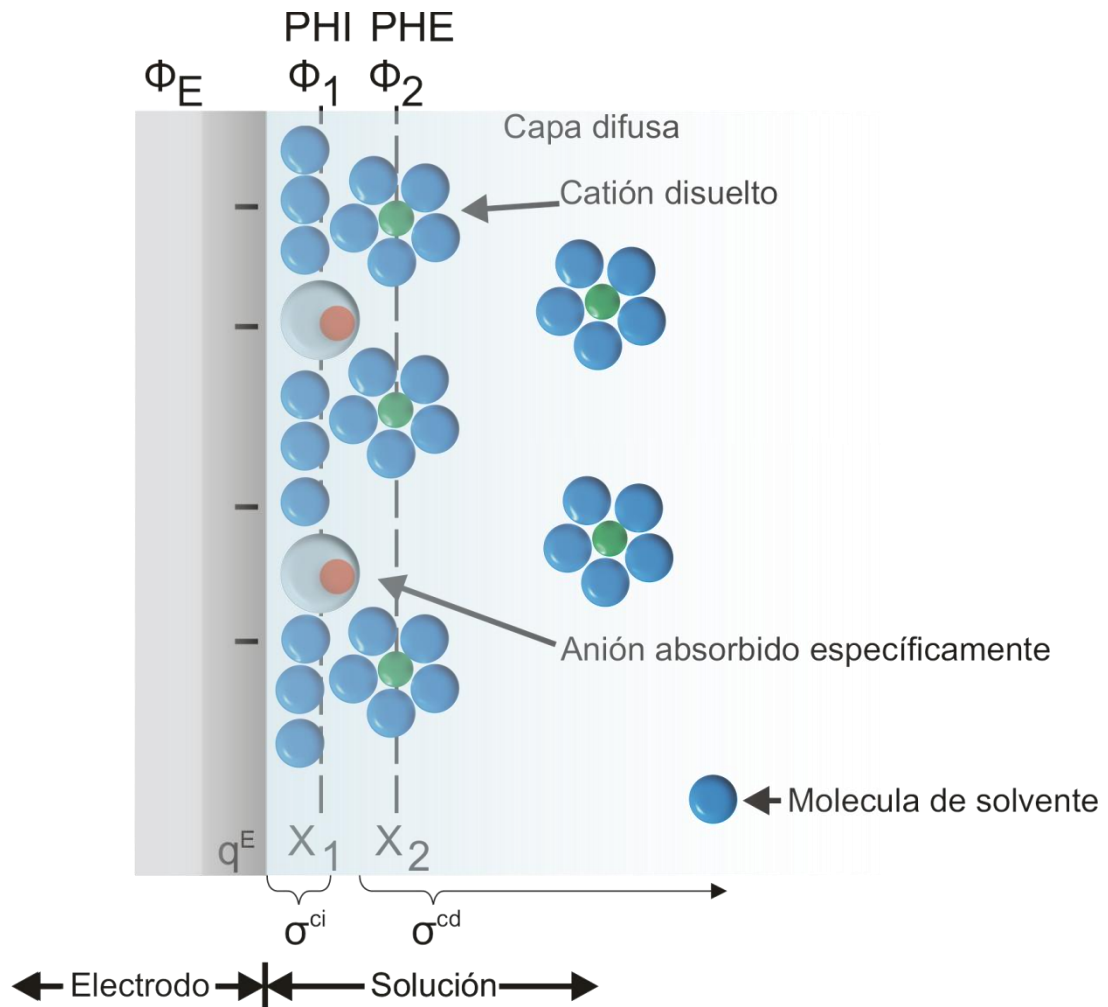


Figura 2.5 Modelo de Gouy-Chapman-Stern para una doble capa. Φ_E es el potencial del electrodo, Φ_1 el del PHI, Φ_2 el del PHE, q^E es la carga en el electrodo, σ^{ci} es la densidad de carga en la capa interna y σ^{cd} la densidad de carga en la capa difusa ^[2.14].

Debido a la agitación térmica de la solución, los iones no absorbidos específicamente son distribuidos desde el PHE en dirección del resto de la solución y forman una capa difusa tridimensional cuyo espesor está determinado por la concentración de iones en la solución. La densidad total de carga de la doble capa está compuesta por la densidad de carga proveniente de los iones específicamente absorbidos en la capa interna y la densidad de cargas de la capa difusa. Es decir, la capacitancia efectiva de la doble capa (C_{DL}) se compone por una llamada capacitancia Helmholtz (C_H) asociada a los iones absorbidos específicamente y una capacitancia asociada a la región difusa de la doble capa (C_{diff}).

$$\frac{1}{C_{DL}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{diff}} \quad (11)$$

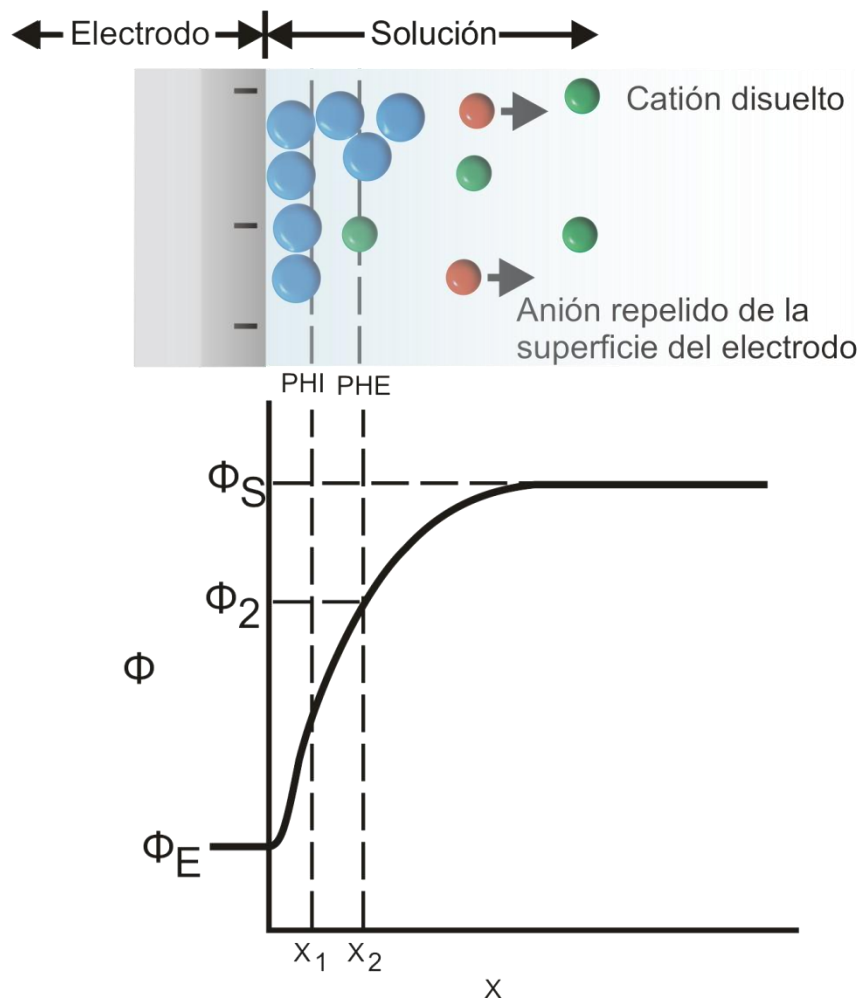


Figura 2.6 Perfil del potencial a través de una doble capa eléctrica sin involucrar iones absorbidos específicamente. Φ_E es el potencial del electrodo, Φ_2 el del PHE, ambos con respecto al potencial de la solución Φ_S .

La capacitancia Helmholtz es de especial importancia para los EDLCs, debido a que depende directamente de la superficie accesible de los electrodos y puede tener valores grandes de entre 10 y 50 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ dependiendo del potencial del electrodo, la naturaleza química de su superficie y del solvente, además del tipo de iones y su solubilidad en el solvente presente en el electrolito.

El potencial de la capa interna es distinto del potencial de la capa difusa con respecto del potencial de la solución o del electrodo, esto se muestra en la figura 2.6. El potencial del electrodo es la diferencia entre los potenciales del electrodo y un electrodo de referencia, el cual es un electrodo que tiene un potencial de equilibrio conocido en el electrolito que se esté utilizando. Estrictamente este potencial de equilibrio es cercano al potencial de la solución, pero para cuestiones prácticas se les considera iguales ^[2.15].

2.5 Modelo eléctrico de un EDLC.

Un capacitor real puede ser modelado eléctricamente por medio de una red como la de la figura 2.7, en la cual se modela un capacitor ideal como la única fuente de capacitancia en paralelo con una resistencia EPR (resistencia equivalente en paralelo - Equivalent Parallel Resistance) que modela la auto descarga del capacitor y a su vez en serie con una resistencia que modela la resistencia de salida (ESR), que limita la velocidad de carga y descarga del capacitor además de su eficiencia. Al trabajar con frecuencias altas es recomendable añadir al modelo una inductancia en serie ESI (inductancia equivalente en serie - Equivalent Series Inductance).

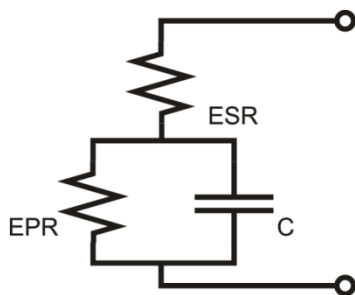


Figura 2.7 Circuito equivalente de un capacitor real para frecuencias bajas.

Sin embargo el modelo anterior no puede ser aplicado para los EDLCs ^[2.16], debido a que no toma en cuenta diversos factores, entre ellos:

- La conductividad del electrolito
- La porosidad del material que recubre los electrodos
- La porosidad del separador
- La calidad de la conexión entre el recubrimiento y los electrodos.

Adicionalmente, para el modelado se debe considerar que un EDLC práctico utiliza 2 dobles capas en serie, como se puede observar en la figura 2.2. Esto tiene implicaciones interesantes, por ejemplo la capacitancia efectiva del EDLC es la mitad de la de cada una de las dobles capas utilizadas y el voltaje máximo de operación es 2 veces el potencial estándar para la descomposición eléctrica del solvente del electrolito, que en el caso del agua es de cerca de 2.5 V; exceder este voltaje ocasiona la acumulación de gases dentro del empaque del EDLC, que a su vez puede ocasionar que explote.

Debido a estos factores, el modelo eléctrico real de un EDLC es mucho más complicado que el de un capacitor convencional. En la figura 2.8 se presenta un circuito equivalente que toma en cuenta las limitaciones mencionadas anteriormente.

En el circuito equivalente de la figura 2.8, la capacitancia se encuentra distribuida a lo largo de cada doble capa, esto es debido a que ciertas partes del material que recubre al electrodo no están haciendo un contacto eléctrico directo con el colector de corriente, y por lo tanto se deben de modelar como una capacitancia en serie con una resistencia, además las resistencias R_{px} modelan la auto descarga del capacitor, que es mucho mayor que la experimentada por los capacitores electrostáticos o electrolíticos convencionales. La conductividad iónica del electrolito se modela como $R_{membrana}$ y la resistividad de los colectores de corriente como $R_{ánodo}$ y $R_{cátodo}$.

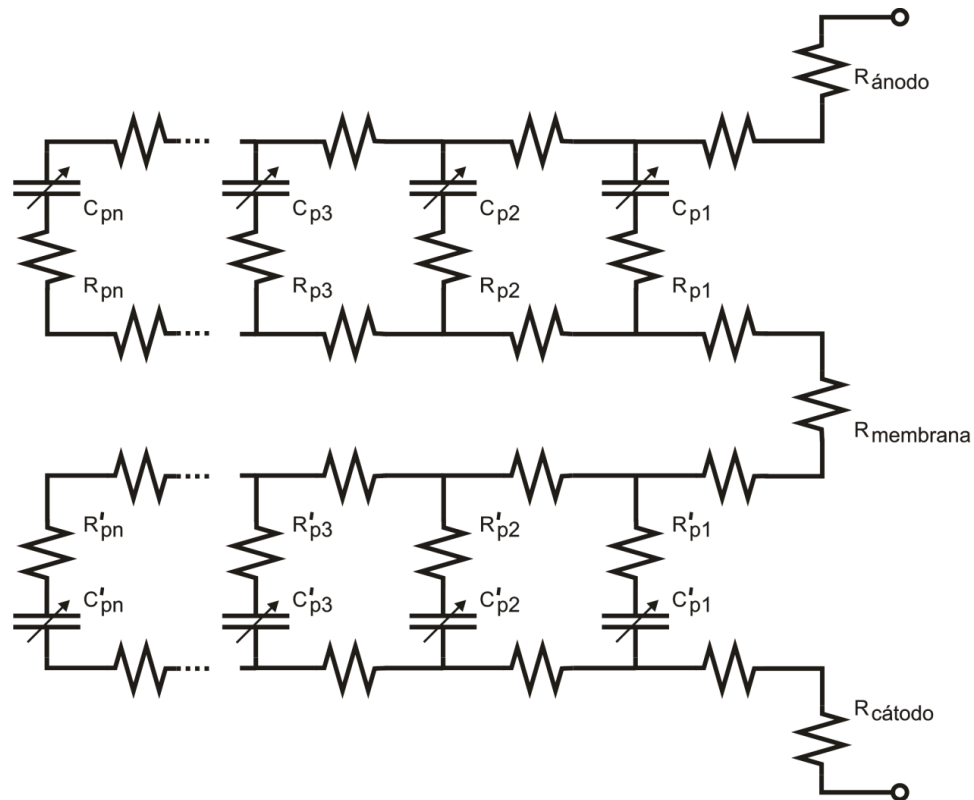


Figura 2.8 Circuito equivalente de un EDLC.

Si bien el circuito equivalente de la figura 2.8 es una buena aproximación a un EDLC real, es tan complicado que no es de utilidad práctica debido a que no es posible obtener valores para muchos de sus componentes. Se han propuesto diversos modelos más sencillos ^[2.16], algunos no toman en cuenta la capacitancia variable de la doble capa, y la mayoría simplifica el aporte de capacitancia de las 2 dobles capas en una sola doble capa. Un modelo suficientemente sencillo pero que entrega resultados comparables con los de un EDLC real es el llamado modelo de 2 ramas y se muestra en la figura 2.9.

El modelo de 2 ramas asume que la capacitancia de la primera rama (izquierda) es la que aporta la mayor capacidad de almacenamiento y se compone de una capacitancia constante y una variable que es proporcional al voltaje del EDLC ($K_v V$). La segunda rama (centro) modela la variación de capacitancia que se puede tener conforme envejezca el EDLC. La última rama modela la tasa de auto descarga del dispositivo.

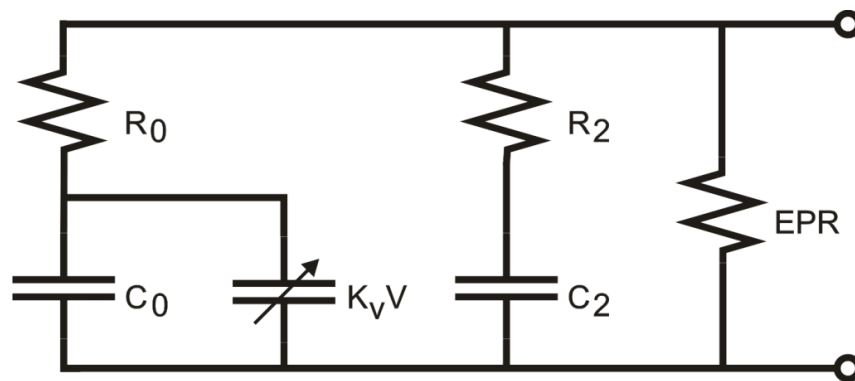


Figura 2.9 Modelo de 2 ramas.

La principal ventaja del modelo es que se pueden determinar sus parámetros al cargar el dispositivo con corriente constante, para mayor información ver la referencia 16.

2.6 EDLCs con electrodos de carbono.

Si bien se puede construir EDLCs en base a óxidos de rutenio y polímeros conductores ^[2.6], los materiales de carbono han atraído el mayor interés debido a cuestiones económicas y a tener mayor confiabilidad (al no obtener altos valores de capacitancia por una contribución importante de pseudocapacitancia).

El carbono es uno de los elementos químicos de los cuales se conoce el mayor número de formas alotrópicas, si bien las más conocidas son el diamante, el grafito y el carbono amorfo, el desarrollo de microscopios electrónicos y nuevas técnicas de síntesis ha dado lugar al descubrimiento de una gran cantidad de formas con propiedades físicas interesantes.

A las formas alotrópicas del carbono se le puede clasificar en 5 categorías de acuerdo a la hibridación de sus orbitales:

Formas alotrópicas del carbono	
sp^3	Diamante, Lonsdaleita
sp^2	Grafito, Grafeno, Fullerenos, Nanotubos, Carbón vítreo
sp	Carbón lineal acetilénico
sp^2 y sp^3	Carbón amorfo, Nanoespuma, Nanobuds
Otros	Atómico, Biatómico, Tricarbono

Tabla 2.4 Formas alotrópicas del carbono de acuerdo a la hibridación de sus orbitales.

A continuación se da una breve descripción de las formas alotrópicas mencionadas ^[2.17]:

- **Diamante:** Es un material cristalino transparente en el cual cada átomo de carbono tiene un enlace covalente con otros 4 átomos en manera similar a un tetraedro, estos tetraedros a su vez forman una red tridimensional de anillos de 6 átomos (Figura 2.10a); es el material más duro que se conoce, además de ser un excelente conductor térmico pero mal conductor eléctrico.
- **Lonsdaleita:** También llamado diamante hexagonal debido a presentar una estructura cristalina similar a la del diamante pero con una celda unitaria hexagonal (Figura 2.10c). Se ha encontrado naturalmente en zonas cercanas a impactos de meteoritos, puede ser sintetizado al comprimir grafito ^[2.18].
- **Grafito:** Es un material quebradizo oscuro formado por capas de grafeno superpuestas (Figura 2.10b), es de las formas alotrópicas más estables y un buen conductor eléctrico.
- **Grafeno:** Es una hoja del grueso de un átomo compuesta por una estructura similar a una malla hexagonal con átomos de carbono en los vértices, es un semiconductor con banda de prohibición nula y posee la mayor conductividad térmica conocida.
- **Fullerenos:** Son moléculas de carbono en forma de esferas, elipsoides o tubos, poseen estructuras como las de las figuras 2.10d, e, f y h. Es una familia muy extensa y de reciente descubrimiento, podrían tener aplicaciones en campos tan variados como medicina y superconductividad.
- **Nanotubos:** Son parte de la familia de los fullerenos, básicamente son hojas de grafeno enrolladas para formar un tubo con un diámetro de pocos nanómetros pero longitudes de hasta algunos centímetros (figura 2.10h). Pueden ser semiconductores o metálicos y poseen una alta conductividad térmica y el mayor modulo elástico conocido.
- **Carbón vítreo:** Es una forma resistente a altas temperaturas y químicamente inerte.
- **Carbón lineal acetilénico:** Es una cadena estilo polímero compuesta exclusivamente de carbono con enlaces triples y simples alternados.

- Carbón amorfo: Es un alótropo sin estructura cristalina a gran escala, a pequeña escala puede poseer estructuras similares a la del diamante y del grafito (figura 2.10g).
- Nanoespuma: Consiste de una estructura de átomos de carbono acomodados tridimensionalmente de forma análoga a la espuma, es similar a un aerogel pero con una densidad aun más baja. Su conductividad eléctrica es baja y debido a que posee electrones sin pareja puede ser magnetizado.
- Nanobud: Es básicamente un nanotubo con un fullereno como apéndice, combina las características de un nanotubo con la mayor reactividad química de los demás fullerenos.

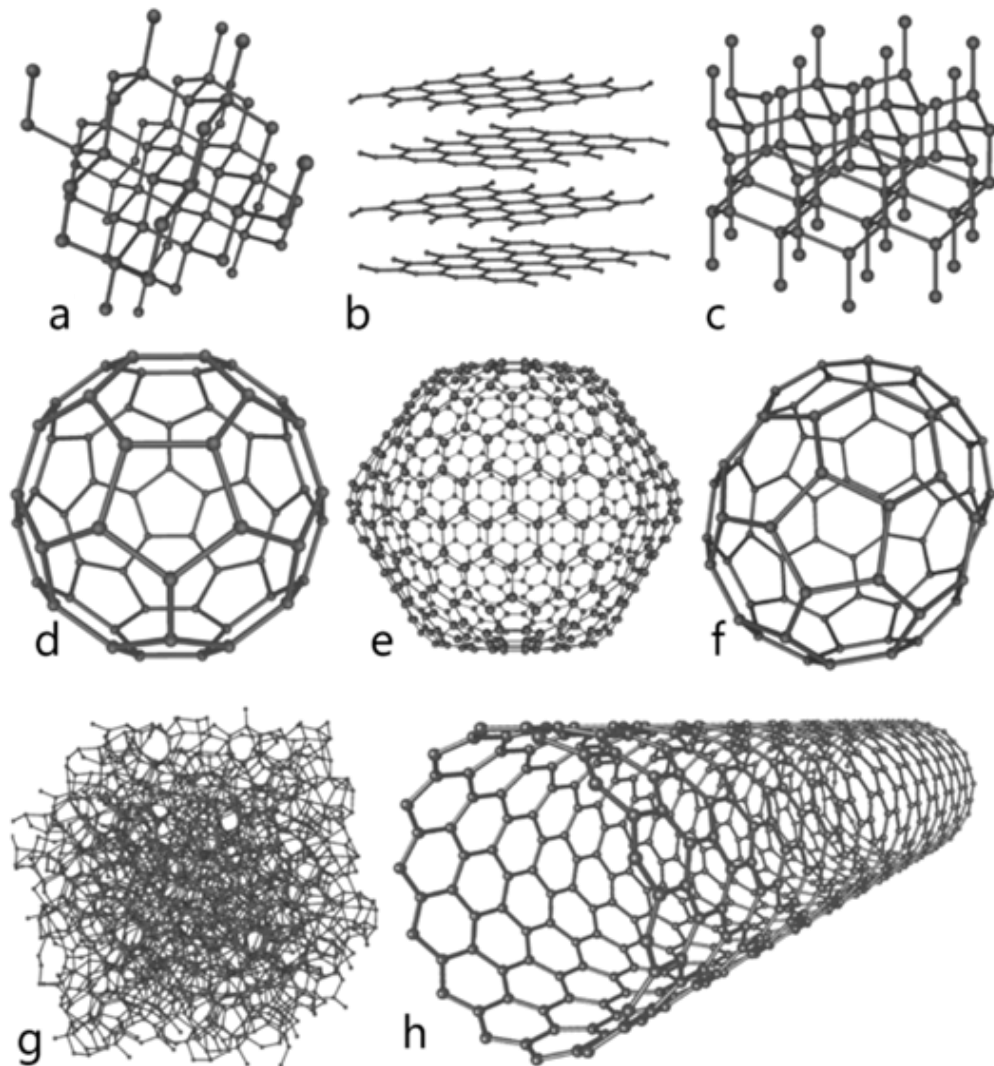


Figura 2.10 Algunas formas alotrópicas del carbono ^[2.19]; a) Diamante, b) Grafito, c) Lonsdaleita, d) C60 (Buckyball), e) C540, f) C70, g) Carbón amorfo, h) nanotubo de carbono de una pared.

- Atómico: Individualmente tiene una vida muy corta, ya que se combina con otros átomos para formar compuestos u otros alótropos.
- Diatómico: También es poco estable consiste de 2 átomos de carbono con un cuádruple enlace. Se le ha detectado en la cola de cometas.
- Tricarbono: También es poco estable, se le ha detectado en la cola de cometas.

Además a los alótropos del carbono se les puede clasificar por tener estructuras cuasi cerodimensionales (0-D, por ejemplo algunos Fullerenos), cuasi unidimensionales (1-D, por ejemplo los nanotubos de carbono), cuasi bidimensionales (2-D, por ejemplo el grafeno) y tridimensionales (3-D, por ejemplo el diamante y el grafito).

Los materiales de carbono de interés para EDLCs deben tener superficies específicas altas del rango de cientos de m^2/g . Entre estos materiales se encuentran el carbón activado, los aerogeles de carbono, tela de carbono y los nanotubos de carbono.

El carbón activado es similar al grafito, pero ha sido sometido a un proceso que le ha formado cavidades microscópicas en su interior. Puede tener una superficie específica de $500 \text{ m}^2/\text{g}$. Los aerogeles de carbono son materiales de muy baja densidad compuestos de partículas nanométricas unidas por medio de enlaces covalentes, pueden tener una superficie específica de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Las telas de carbono pueden ser fabricadas mediante la pirolisis de telas de compuestos orgánicos o por medio de fibras delgadas de carbono tejidas, son mayoritariamente grafito.

Teóricamente la capacitancia específica de los materiales de carbono debería aumentar con su superficie específica, sin embargo estudios ^[2,20] en materiales con poros de volúmenes y distribuciones distintas han arrojado que esto no es necesariamente cierto en todos los casos prácticos, siendo importantes factores como la afinidad entre la superficie y los iones, además del tamaño de estos últimos. Para mejorar o adecuar las características químicas y físicas de estos materiales se les somete a menudo a procesos de separación de fases, activación química o térmica, etc.

Método	Resultado
Oxidación en fase líquida o gaseosa	Incrementa la superficie, porosidad y la concentración de grupos funcionales, disminuye la densidad
Tratamiento con plasma	Incrementa la superficie, porosidad, concentración de grupos funcionales y la actividad electrocatalítica para reducción de oxígeno, disminuye la resistencia eléctrica.
Tratamiento térmico en ambiente inerte	Incrementa la densidad, disminuye la superficie, porosidad y la concentración de grupos funcionales.

Tabla 2.5 Modificación de materiales de carbono para EDLCs.

Debido a que la mayoría de estos materiales son macroscópicamente similares al polvo

es necesario utilizar un agente que permita la producción de películas de estos materiales, entre los más populares se encuentran polímeros como el politetrafluoroetileno (PTFE o Teflón) o excipientes como la Metil-Celulosa. Aunque en ocasiones estos materiales se sintetizan directamente sobre o con forma de electrodos, teniendo la desventaja de un proceso de fabricación más complicado, pero conservando una composición mayoritariamente de carbono.

Otro camino para mejorar los valores de capacitancia que es posible obtener con materiales de carbono es introducir grupos funcionales para aumentar la contribución de la pseudocapacitancia. Algunos de estos métodos se enumeran en la tabla 2.5.

2.7 Nanotubos de carbono.

Como ya se ha mencionado, los nanotubos de carbono (CNT - Carbon NanoTube) son una forma alotrópica del carbono cuasi unidimensional perteneciente a la familia de los fullerenos. Poseen estructuras tubulares con diámetros de algunos nanómetros y longitudes de al menos varios micrómetros. Se les puede visualizar como una (SWCNT - Single Wall Carbon NanoTubes) o más (MWCNT - Multi-Walled Carbon NanoTubes) capas de grafeno enrolladas. En la figura 2.11 se muestran micrografías de nanotubos con 5, 2 y 7 paredes. Se le atribuye su descubrimiento y primera descripción a lijima ^[2.21], aunque existen trabajos anteriores en los que aparecen estructuras similares ^[2.22, 2.23].

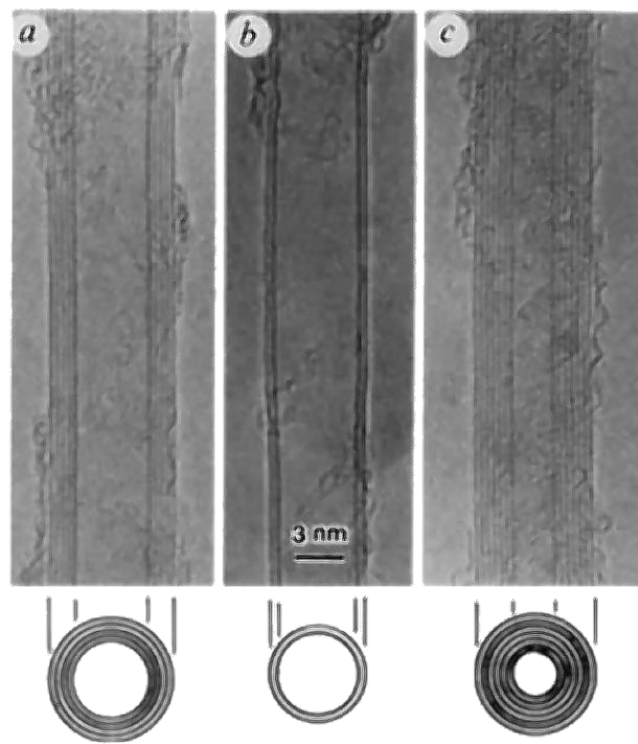


Figura 2.11 Micrografías por TEM de MWCNT de 5, 2 y 7 paredes ^[2.21].

Los CNT poseen propiedades físicas de interés para aplicaciones en campos como ciencia de materiales, óptica, electrónica y nanotecnología. La resistencia a la tensión y el módulo elástico de MWCNT individuales puede ser de 150 y 900 GPa respectivamente ^[2.24]. Los CNT metálicos pueden soportar una densidad de corriente de 4×10^9 A/cm² ^[2.25]. Los MWCNT presentan superconductividad a temperaturas menores a 12 K ^[2.26]. Todos los CNT son excelentes conductores térmicos a lo largo de su eje mayor, alcanzando valores de $3500 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (el cobre alcanza $385 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) ^[2.27], además son estables a temperaturas de hasta 1000 K en aire y 3000 K en vacío ^[2.28].

La superficie accesible de CNT individuales y agrupados puede ser calculada en función del diámetro del tubo, su número de paredes y el número de tubos agrupados, siendo ésta de hasta $1315 \text{ m}^2/\text{g}$ para CNT individuales de 1 nm de diámetro y de hasta $400 \text{ m}^2/\text{g}$ para grupos de CNT de 7 nm de diámetro ^[2.29].

En base a las propiedades físicas únicas de los CNT se ha propuesto su utilización en aplicaciones como: Almacenamiento de hidrógeno, almacenamiento de energía, cosechadores de energía, dispositivos electrónicos, emisores de electrones, vías en circuitos integrados, materiales compuestos, puntas para microscopios de fuerza atómica y sensores de distintos tipos (por ejemplo de humedad o presión).

2.8 EDLCs con Nanotubos de Carbono.

La utilización de nanotubos de carbono para fabricar electrodos para EDLCs se ha enfocado en 3 alternativas:

- 1) Recubrir un colector de corriente metálico con una pintura o tinta compuesta mayoritariamente por CNTs.
- 2) Crecer CNT directamente sobre un sustrato conductor.
- 3) Formar una película de CNTs que también cumpla las funciones del colector de corriente.

La primera alternativa emplea un concepto similar al usado por EDLCs disponibles comercialmente ^[2.30], su principal ventaja es que se adapta fácilmente a métodos de fabricación existentes, su desventaja es que requiere la utilización de un agente fijador para adherir el material poroso al colector de corriente.

La segunda alternativa se basa en crecer grupos de CNTs directamente sobre un colector de corriente ^[2.31], su principal ventaja es que logra un mejor contacto eléctrico entre los nanotubos y el colector de corriente que la primera alternativa, su mayor desventaja es que pocos sustratos conductores se prestan al crecimiento directo de nanotubos sobre ellos, lo que a su vez provoca que esta alternativa sea de alto costo.

La última alternativa se basa en la fabricación de una película de CNTs por impresión ^[2.32] o impregnación ^[2.33] sobre un sustrato que puede cumplir la función de soporte mecánico o de separador, sus principales ventajas son que elimina la necesidad de utilizar un colector de corriente metálico y permite la fabricación de dispositivos electrónicos flexibles, sus desventajas son que ofrece menor confiabilidad que la primera alternativa y puede presentar una ESR mayor.

Debido a que los nanotubos de carbono son un material de descubrimiento reciente, la principal barrera a su adopción en aplicaciones comerciales ha sido su alto costo de fabricación y refinación. Dependiendo de las características y del grado de pureza de los nanotubos, éstos pueden alcanzar precios superiores a 100 USD/g. Existen nanotubos de grado industrial de menor calidad con precios cercanos a 1 USD/g, sin embargo sus características ocasionan que no sean viables para muchas aplicaciones. Afortunadamente estos nanotubos de bajo costo son viables para ser utilizados como material para la fabricación de electrodos de EDLCs, ya que aun con menor grado de pureza, siguen conservando una alta superficie específica y defectos como tubos rotos o mayor contenido de ceniza no afectan demasiado el mecanismo por medio del cual un EDLC obtiene altos valores de capacitancia.

2.9 Referencias.

[2.1] Nouri, H. *et al.* "Capacitor storage". *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*. Volumen 4 34pp. ISBN: [978-0-471-13946-1](#)

[2.2] Cahela, D.R. Tatarchuk, B.J. "Overview of electrochemical double layer capacitors". *IECON*, 1997. Volumen 3 1068pp. DOI: [10.1109/IECON.1997.668430](#)

[2.3] Becker, H.I. "Low voltage electrolytic capacitor". US Patent: [2,800,616](#)

[2.4] Boos, D.L. "Electrolytic capacitor having carbon paste electrodes". US Patent: [3,536,963](#)

[2.5] Schindall, J. "The charge of the ultracapacitors". *IEEE Spectrum*, 2007. Volumen 44 42p. DOI: [10.1109/MSPEC.2007.4378458](#)

[2.6] Conway, B.E. "Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications". *Kluwer Academic -Plenum Publishers*, 1999. ISBN: [0-306-45736-9](#)

[2.7] Rubycon Corporation "Manufacture of aluminum electrolytic capacitor". <http://www.rubycon.co.jp/en/products/alumi/pdf/Process.pdf>

[2.8] Ballard, G.C. *et al.* "Operating principles of the ultracapacitor" *IEEE Transactions on Magnetics*, 1989. Volumen 25 102pp. DOI: [10.1109/20.22515](#)

- [2.9] Von Helmholtz, H. "Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche - Sobre algunas leyes referentes a la distribución de corrientes eléctricas en materiales conductores con aplicación a experimentos en electricidad animal" *Annalen der Physik – Anales de la Física*. 1853. Volumen 165 353pp. DOI: [10.1002/andp.18531650702](https://doi.org/10.1002/andp.18531650702)
- [2.10] Chapman, D. L. "A contribution to the theory of electrocapillarity". *Philosophical Magazine Letters*, 1913. Volumen 25 475pp.
- [2.11] Stern, O." Zur Theorie der elektrolytische doppelschicht – Sobre la teoría de la doble capa electrolítica". *Zeitschrift für Elektrochemie – Revista para electroquímica*, 1924. Volumen 30 508pp.
- [2.12] Grahame, D.C. "The electrical double layer and the theory of electrocapillarity" *Chemical Reviews*, 1947. Volumen 41 441pp. DOI: [10.1021/cr60130a002](https://doi.org/10.1021/cr60130a002)
- [2.13] McNaught, A.D. *et al.* "IUPAC Compendium of Chemical Terminology – The Gold Book". *Blackwell Scientific Publications*, 1997. DOI: [10.1351/goldbook](https://doi.org/10.1351/goldbook)
- [2.14] Frackowiak, E. Beguin, F. "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors". *Carbon*, 2001. Volumen 39 937pp. DOI:[10.1016/S0008-6223\(00\)00183-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00183-4)
- [2.15] Nagy, Z. *et al.* "Electrochemistry Dictionary".
<http://electrochem.cwru.edu/ed/dict.htm> >
- [2.16] Faranda, R. *et al.* "A new simplified model of Double-Layer Capacitors" *International Conference on Clean Electrical Power 2007*. Volumen 1 706pp. DOI: [10.1109/ICCEP.2007.384288](https://doi.org/10.1109/ICCEP.2007.384288)
- [2.17] Contribuyentes de Wikipedia, "Allotropes of carbon". *Wikipedia, The Free Encyclopedia*. <http://en.wikipedia.org/wiki/Allotropes_of_carbon>
- [2.18] El Goresy, A. *et al.* "A new natural, super-hard, transparent polymorph of carbon from the Popigai impact crater, Russia". *Comptes Rendus Geosciences – Reportes de Geociencias*, 2003. Volumen 335 889pp. DOI: [10.1016/j.crte.2003.07.001](https://doi.org/10.1016/j.crte.2003.07.001)
- [2.19] Ströck, M. "Eight Allotropes of Carbon". *Wikipedia, The Free Encyclopedia*.
<http://en.wikipedia.org/wiki/File:Eight_Allotropes_of_Carbon.png>
- [2.20] Shi, H. "Activated carbons and double layer capacitance". *Electrochimica Acta*, 1996. Volumen 41 1633pp. DOI: [10.1016/0013-4686\(95\)00416-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00416-5)
- [2.21] Iijima, S. "Helical microtubules of graphitic carbon". *Nature*, 1991. Volumen 363 603pp. DOI:[10.1038/363603a0](https://doi.org/10.1038/363603a0)

- [2.22] Monthieux, M. Kuznetsov, V.L. "Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?". *Carbon*, 2006. Volumen 44 1621pp.
DOI:[10.1016/j.carbon.2006.03.019](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.03.019)
- [2.23] Radushkevich, L.V. Lukyanovich, V.M. "Sobre estructuras de carbón sintetizadas por descomposición termica de CO en contacto con metales". *Revista de química física*, 1952. Volumen 26 88pp.
<<http://carbon.phys.msu.ru/publications/1952-radushkevich-lukyanovich.pdf>>
- [2.24] Demczyk, B.G. *et al.* "Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes". *Materials Science and Engineering*, 2002. Volumen 334 173pp. DOI:[10.1016/S0921-5093\(01\)01807-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01807-X)
- [2.25] Hong, S. Myung, S. "Nanotube Electronics: A flexible approach to mobility". *Nature Nanotechnology*, 2007. Volumen 2 207pp. DOI: [10.1038/nnano.2007.89](https://doi.org/10.1038/nnano.2007.89)
- [2.26] Haruyama, J. *et al.* "Superconductivity in Entirely End-Bonded Multiwalled Carbon Nanotubes". *Physical Review Letters*, 2006. Volumen 96 057001pp. DOI: [10.1103/PhysRevLett.96.057001](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.057001)
- [2.27] Pop, E. *et al.* "Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature". *Nano Letters*, 2006. Volumen 6 96pp. DOI: [10.1021/nl052145f](https://doi.org/10.1021/nl052145f).
- [2.28] Thostenson, E. *et al.* "Nanocomposites in context". *Composites Science and Technology*, 2005. Volumen 65 491pp. DOI: [10.1016/j.compscitech.2004.11.003](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.11.003).
- [2.29] Peigney, A. *et al.* "Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes" *Carbon*, 2001. Volumen 39 507pp. DOI: [10.1016/S0008-6223\(00\)00155-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00155-X)
- [2.30] Acheson Industries. "DAG EB-815". Product datasheet.
<<http://www.docstoc.com/docs/7939400/DagEB815>>
- [2.31] Signorelli, R. *et al.* "Electrochemical Double-Layer Capacitors Using Carbon Nanotube Electrode Structures". *Proceedings of the IEEE*, 2009. Volumen 97 1837pp. DOI: [10.1109/JPROC.2009.2030240](https://doi.org/10.1109/JPROC.2009.2030240)
- [2.32] Kaempgen, M. *et al.* "Printable Thin Film Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotubes". *Nano Letters*, 2009. Volumen 9 1872pp. DOI: [10.1021/nl8038579](https://doi.org/10.1021/nl8038579)
- [2.33] Hu, L. *et al.* "Highly conductive paper for energy-storage devices". *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009. Volumen 106 21490pp. DOI: [10.1073/pnas.0908858106](https://doi.org/10.1073/pnas.0908858106)